

1505. Kölliker, Alfred. Ueber die Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigäther. Inaug.-Diss. Würzburg 1883.
1506. Henry, Louis. Sur deux types distincts d'oxydes, glycoliques $C_nH_{2n}O$. — Sur le bromure de méthylène. Sep.-Abdr.
1507. Lobry van Troostenburg de Bruijn. Verhouding der drie dinitrobenzolen tegenover cyaankalium in alkoholische oplossingen. Proefschrift. Leiden 1883.
1508. Löwenthal, Richard. Ueber die Amidine der Kohlensäure. Inaug.-Diss. München 1883.
1509. Müller-Erbach, W. Die aus der Dichte abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässriger Lösungen. Sep.-Abdr.
1510. Schmidt, Carl. Hydrologische Untersuchungen XXXIII — XLII. Sep.-Abdr.
1511. Slocum, Frank L. On phenyl- β -acetylactic acid and the preparation of phenylcrotonic and phenylangelic acids. Inaug.-Diss. Strassburg 1883.
1512. Thoms, G. Die Ergebnisse der Düngercontrole 1882, 83. Riga 1883. Sep.-Abdr.
- 1513—1524. American Institute of Mining Engineers. (12 Sep.-Abdr.).

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

482. O. Loew: Ueber einige eigenthümliche Verbindungen von Silber mit eiweissartigen Körpern.

(Eingegangen am 31. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Silberalbuminat mit überschüssiger, ammoniakalischer Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen lässt, so erfolgt keinerlei Veränderung; beim Erwärmen jedoch wird ein rothbrauner Körper von auffallenden Eigenschaften gebildet.

Frisch gefälltes Silberalbuminat, etwa 10 g Trockensubstanz entsprechend, wurde mit 600 ccm 4procentigen Ammoniaks bis zur Lösung erwärmt, nach Zusatz von 100 ccm einer ammoniakalischen 10procentigen Silbernitratlösung 14 Stunden digerirt und hierauf die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der erhaltene flockige, rothbraune Niederschlag wurde nach dem Auswaschen nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und der ausfallende Körper gut ausgewaschen.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich jedoch in verdünnten Alkalien sowie verdünnter Schwefelsäure; woraus ihn

Salze wieder fällen. Die Analyse ergab: C = 34.30 pCt., H = 4.51 pCt., N = 9.50 pCt., Ag = 32.20 pCt., (O + S) = 19.49 pCt., woraus ersichtlich ist, dass das Verhältniss von C : N noch dasselbe ist wie im Eiweiss, resp. Pepton, nämlich $C_4 : N_1$, aber der Sauerstoffgehalt relativ grösser geworden ist¹⁾. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Silbers in dieser Verbindung; dasselbe scheidet sich nämlich sowohl bei Digestion des Körpers mit Barytwasser wie mit Salzsäure zum grössten Theil als Metall aus, während ein Körper von den Reaktionen des Peptons in Lösung geht. — Die ammoniakalische, rothbraune Lösung des Körpers giebt mit H_2S eine dunkle, rasch in grün übergehende Färbung, ohne dass sich, selbst nach Wochen, Schwefelsilber abscheidet. Dieser Zweck wird nur erreicht, wenn die schwefelsaure Lösung im erwärmten Zustande mit H_2S behandelt wird. Dieser rothbraune Körper hat auch deshalb einiges Interesse, weil er in manchen Beziehungen demjenigen gleicht, den ich durch Einwirkung verdünnter ammoniakalischer Silberlösung auf das Eiweiss lebender Zellen (der Alge Spirogyra) erhalten habe. Der sehr charakteristische Unterschied ist jedoch der, dass letzterer bei gewöhnlicher Temperatur und dann nur in lebenden Zellen²⁾ entsteht; ersterer aber lediglich bei höherer Temperatur und in relativ concentrirten Lösungen gebildet wird. Ferner wird letzterer Körper von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, wohl aber ersterer, bei Abwesenheit von Salzen. Letzterer wird unter keinen Bedingungen durch H_2S zersetzt, ersterer aber in erwärmter, schwefelsaurer Lösung.

Einen Körper von noch viel höherem Ag-Gehalt erhält man, wenn man der ammoniakalischen Mischung von Silbernitrat und Eiweiss noch Aetzkali zusetzt. In diesem Falle jedoch wird bei nicht vorsichtiges Operation leicht metallisches Silber abgeschieden. Frisch gefälltes Silberalbuminat, 5 g Trockensubstanz entsprechend, wurde in 300 ccm 3 procentigen Ammoniaks gelöst, dann 65 ccm 10 procentiger ammoniakalischer Silbernitratlösung und 5 g Aetzkali zugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade digerirt, bis sich eben eine Ausscheidung metallischen Silbers zu zeigen begann. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure bildet sich nun ein dunkler Niederschlag, der nach sorgfältigstem Auswaschen mit kaltem Wasser in Ammoniak mit schwarzgrüner Farbe löslich ist. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen silberglänzenden Spiegel, den Ammoniak wieder mit dunkelgrüner Farbe löst. In Wasser und verdünnten Säuren ist der Körper

¹⁾ Der Silbergehalt scheint von der Länge der Digestion und der zugesetzten Silbermenge abzuhängen; er wird nicht constant erhalten; ein etwas abgeänderter Versuch ergab einen ganz ähnlich sich verhaltenden Körper mit 36.1 pCt. Ag.

²⁾ Näheres hierüber in Pflüger's Archiv XXX, 357.

unlöslich; concentrirte Salpetersäure oxydirt denselben mit grosser Energie, concentrirte Schwefelsäure löst ihn schwierig mit grüner Farbe auf.

Beim Trocknen nimmt er einen metallischen, silbergrauen Glanz an, giebt beim Erhitzen im Röhrchen brenzlich-ölige Produkte vom Geruch verbrannten Horns und hinterlässt Kohlenstoffsilber. Der Silbergehalt des Körpers wurde zu 82.4 pCt. gefunden. Dass hier nicht an eine Silberverbindung im gewöhnlichen Sinne zu denken ist, versteht sich von selbst. Bei einem andern Versuche, bei welchem 50 g Eiweiss (coagulirt und gewaschen), 45 g Ag_2O , 20 g Aetzkali und 600 ccm 5 procentigen Ammoniaks angewendet und diese Mischung 4 Stunden digerirt wurde, erhielt ich ein Produkt, das nach dem Waschen, Wiederlösen in concentrirtem Ammoniak und Wiederfällen mit Schwefelsäure 77.1 pCt. Silber enthielt. Dieser Körper löste sich mit tief orangeröther Farbe in Ammoniak zu einer opalisirenden, fast trübe erscheinenden Flüssigkeit. — Durch Trocknen verliert der Körper an Löslichkeit und nimmt ebenfalls Metallglanz an. Wird der Körper im nicht getrockneten Zustand mit Wasser gekocht, so geht ein Körper in Lösung, der farblos ist und die Reaktionen der peptonisirten Eiweisskörper giebt. Ganz analog, doch bedeutend rascher, wirken Barytwasser oder Salzsäure. Chlorsilber bildet sich bei Behandlung mit letzterer in nur geringer Menge, während nahezu 90 pCt. des Gesamtsilbers als Metall hierbei ausgeschieden werden.

Das eigenthümliche Verhalten des Silbers, sowie die entschieden nur von Metall abhängenden Färbungen¹⁾ scheinen mir für die Annahme zu sprechen, dass es sich hier um Verbindungen von wechselnden Mengen molekularen Silbers mit partiell oxydirtem Silberalbuminat handle. Aehnliche Verbindungen mit andern als Proteinkörpern herzustellen gelang mir nicht. Ebenso wenig gelang es, Körper von ähnlichem Verhalten zu gewinnen, als ich Eiweiss mit reducirenden Stoffen (z. B. Glycose) mischte und hierauf dann die ammoniakalische Silberlösung mit und ohne Zusatz von Kali bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur wirken liess. Das hierbei reducirte Silber scheidet sich jedenfalls sofort in grösseren Molekülaggregaten aus, so dass eine Anlagerung an das Eiweissmolekül nicht möglich ist.

München, October 1883.

¹⁾ Metallisches Silber in dünnen Schichten erscheint bei durchfallendem Lichte bekanntlich ebenfalls in einer Reihe von Farben.